

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D - 3 JAN 2005	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 56 847.6 —

Anmeldetag:

5. Dezember 2003 —

Anmelder/Inhaber:

Kodak Polychrome Graphics GmbH,
37520 Osterode/DE

Bezeichnung:

Strahlungsempfindliche Zusammensetzungen
und darauf basierende bebilderbare Elemente

IPC:

G 03 F 7/004

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Hintermeier

Kodak Polychrome Graphics GmbH
KPG Inv. 01286
u. Z.: H 2879 DE

STRAHLUNGSEMPFINDLICHE ZUSAMMENSETZUNGEN UND DARAUF BASIERENDE BEBILDERBARE ELEMENTE

Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Zusammensetzungen. Die Erfindung betrifft außerdem darauf basierende negativ arbeitende bebilderbare Elemente, ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente, ein Verfahren zur Bebilderung solcher Elemente und ein bebildertes Element, wie z.B. eine lithographische Druckform.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten,

wobei ein Film auf den Plattenvorläufer – zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum – aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle belichtet. Alternativ kann die Platte auch ohne Film digital, z.B. mit einem UV-Laser, belichtet werden. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht erreicht, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der vom Licht nicht erreichte Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von lichtempfindlichen Materialien, wie z.B. Druckplattenvorläufern, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z.B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im nahen UV- und sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es ebenfalls wichtig, dass Strahlungsquellen niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässiger sind als Strahlungsquellen hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zu erhöhen.

Negativ arbeitende Systeme, die 1,4-Dihydropyridine enthalten, sind in DD-A-287 796 beschrieben. Die dort offenbarten photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten als Coinitiator eine Oniumverbindung. Die mit diesen Systemen erreichte Empfindlichkeit genügt in keinsten Weise den heutigen Anforderungen.

DE 37 10 281 A1 beschreibt photopolymerisierbare Gemische, die neben einem Bindemittel einen Acrylsäureester eines mehrwertigen Alkohols enthalten, der photooxidierbare Gruppen und ein oder mehrere Urethangruppen enthält, sowie ein Initiatorsystem aus einem photoreduzierbaren Farbstoff, einer Trihalogenmethylverbindung und einer Acridin- oder Phenazinverbindung. Die Lichtempfindlichkeit dieses Gemisches genügt jedoch nicht den gegenwärtigen Ansprüchen. Ein ähnliches Gemisch, jedoch mit einem Acrylsäureester eines mehrwertigen Alkohols, der photooxidierbare Gruppen enthält, aber keine Urethangruppen, wird in DE 37 43 455 A1 beschrieben. Auch dieses Gemisch befriedigt die gegenwärtigen Ansprüche an die Lichtempfindlichkeit nicht.

Das in DE 38 24 903 A1 beschriebene photopolymerisierbare Gemisch unterscheidet sich von dem in DE 37 10 281 A1 beschriebenen darin, dass der Acrylsäureester durch das Vorhandensein von sowohl Harnstoffgruppen als auch Urethangruppen charakterisiert ist. Die Lichtempfindlichkeit für eine Bestrahlung mit einer Wellenlänge aus dem Bereich von 250 bis 450 nm und die Gelblichstabilität sind aber unzureichend.

DE 38 32 032 A1 beschreibt ein photopolymerisierbares Gemisch, das neben einem polymeren Bindemittel und einer radikalisch polymerisierbaren Verbindung ein Initiatorsystem aus photoreduzierbarem Farbstoff, Trihalogenmethyl-Verbindung und Metalloccen enthält. Dieses Gemisch genügt nicht den heutigen Anforderungen an die Lichtempfindlichkeit und weist außerdem nur eine ungenügende Gelblichstabilität auf.

In DE 40 08 815 A1 wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe sowie ein Metalloccen als Photoinitiator enthält. Die Lichtempfindlichkeit und Gelblichstabilität genügen jedoch nicht derzeitigen Standards.

EP 1 079 276 A1 beschreibt photopolymerisierbare Gemische, die als Initiatorsystem eine Kombination aus photoreduzierbarem Farbstoff und Metalloccen umfasst

und als photopolymerisierbare Komponente ein Gemisch aus einer polymerisierbaren Verbindung mit photooxidierbarer Gruppe und einem Polyethylenglykoldi(meth)acrylat mit mindestens 2 Ethylenglykoleinheiten. Eine weitere Verbesserung der Lichtempfindlichkeit und Gelblichkeitsstabilität wäre aber auch hier wünschenswert.

DE 38 30 914 A1 beschreibt photopolymerisierbare Gemische, die für Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei Wellenlängen über 450 nm empfindlich sind. Als polymerisierbare Verbindungen werden Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen verwendet, die eine photooxidierbare Gruppe und gegebenenfalls eine Urethangruppe enthalten.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, negativ arbeitende strahlungsempfindliche Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die zu strahlungsempfindlichen Elementen mit hoher Lichtempfindlichkeit im Bereich von 250 bis 450 nm bei gleichzeitig ausgezeichneter Gelblichkeits-Stabilität und Lagerbeständigkeit und – im Falle von Druckplatten – hoher Auflagenleistung auf der Druckmaschine (d.h. geringem Abrieb) führen.

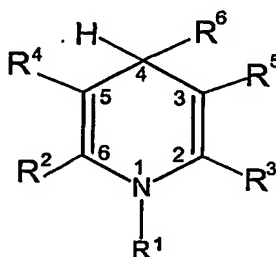
Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist, wobei die mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung ein Molekulargewicht von 3000 oder weniger aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Diisocyanats mit (i) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Hydroxygruppe und gleichzeitig (ii) einer gesättigten organischen Verbindung mit einer NH-Gruppe und einer OH-Gruppe, wobei für die eingesetzten Mengen der Reaktanden folgende Bedingung gilt:

eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen \leq eingesetzte Molzahl an OH- plus NH-Gruppen.

(b) mindestens einen Sensibilisator, der Strahlung aus dem Wellenlängenbereich von 250 bis 450 nm des elektromagnetischen Spektrums absorbiert und ausgewählt wird aus:

(i) einem 1,4-Dihydropyridin-Derivat der Formel (I)



(I)

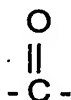
wobei

R¹ ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, -C(O)OR⁷, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest,

R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus -C(O)OR⁷, -C(O)R⁷, -C(O)NR⁸R⁹ und CN,

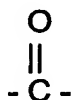
oder R² und R⁴ zusammen einen gegebenenfalls substituierten Phenylring oder einen 5-7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 des 1,4-Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist,

oder sowohl R² mit R⁴ als auch R³ mit R⁵ beide entweder gegebenenfalls substituierte Phenylringe oder beide 5-7-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische Ringe bilden, wobei in den carbocyclischen oder hete-

rocyclischen Ringen, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und die carbocyclischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen,

oder eines der Paare R^2/R^4 und R^3/R^5 einen 5-7gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bildet, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 bzw. 3 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



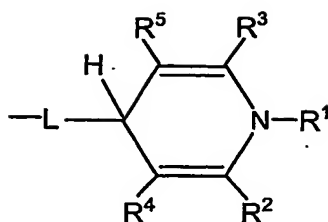
vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, und das andere Paar einen gegebenenfalls substituierten Phenylring bildet,

oder R^2 mit R^1 oder R^3 mit R^1 einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen kann und der gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom, das er mit dem 1,4-Dihydropyridinring gemeinsam hat, weitere Stickstoffatome, $-\text{NR}^{13}$ -Gruppen, $-\text{S}-$ oder $-\text{O}-$ aufweist,

R^{13} ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, Arylrest und

Aralkylrest,

R^6 ausgewählt wird aus einem gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer $-\text{C}(\text{O})$ -Gruppe substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest und dem Rest



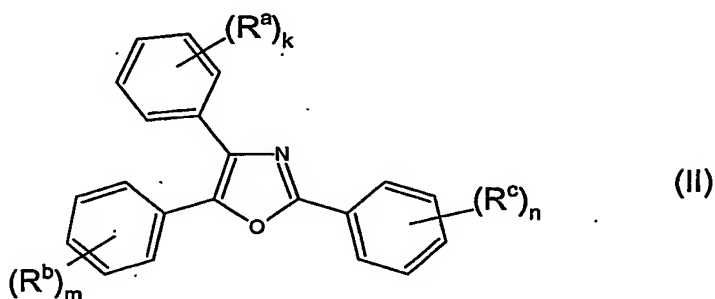
in dem

L ein Alkandiyl oder Arylenrest ist und R^1 bis R^5 wie vorstehend für Formel (I) definiert sind,

R^7 ein Wasserstoffatom, Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Alkylrest ist, wobei der Alkylrest und die Alkyleinheit des Aralkylrests gegebenenfalls ein oder mehrere C-C-Doppel- und/oder C-C-Dreifachbindungen enthalten, und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, und

(ii) einer Oxazolverbindung der Formel (II)



wobei jedes R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, der auch ankondensiert sein kann, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einer Gruppe $-NR'R''$ und einer Gruppe $-OR'''$,

wobei R' und R'' unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ausgewählt werden,

R''' ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom ist und

k, m und n unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen;

- (c) mindestens einen Coinitiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus 2,2',4,4',5,5'-Hexaarylbiimidazolen, Verbindungen mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppe, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen und N-heterocyclischen Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom im Ring, die an mindestens einem Ringstickstoffatom einen Oxysubstituenten aufweisen; und Gemischen der vorstehenden; und
- (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren;

mit der Maßgabe, dass die strahlungsempfindliche Zusammensetzung kein Metallocen enthält.

Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem Alkylrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden, der vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, und insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Alkylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 oder 1 Substituent), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN , NR^{13}_2 , $C(O)OR^{13}$ und OR^{13} , aufweisen (R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest). Die vorstehende Definition gilt auch für die Alkyleinheit eines Aralkylrestes und einen Alkandiylrest.

Im Rahmen dieser Erfindung wird - soweit nicht anders definiert - unter einem Arylrest ein aromatischer carbocyclischer Rest mit einem oder mehreren kondensierten Rin-

gen verstanden, der vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist. Der Arylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 bis 3), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen, Alkylresten, Alkoxyresten, CN, NR^{13}_2 , SO_3H , COOR^{13} und OR^{13} , aufweisen (wobei jedes R^{13} unabhängig aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Aralkyl ausgewählt wird). Die vorstehende Definition gilt auch für die Aryleinheit eines Aralkylrestes und einen Arylenrest. Bevorzugte Beispiele sind ein Phenylrest und ein Naphthylrest, welche gegebenenfalls substituiert sein können.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem ankondensierten Ring oder Ringsystem ein Ring verstanden, der mit dem Ring, an den er kondensiert ist, zwei Atome gemeinsam hat.

Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem heterocyclischen Rest ein 5- bis 7-gliedriger (vorzugsweise 5- oder 6-gliedriger) gesättigter, ungesättigter (nicht-aromatischer) oder aromatischer Ring verstanden, bei dem ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, NR^{13} , S und O, ersetzt sind (vorzugsweise N oder NR^{13}). Der heterocyclische Ring kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, zum Beispiel ausgewählt aus Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen, $-\text{OR}^{13}$, $-\text{NR}^{13}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}^{13}_2$ und CN (wobei jedes R^{13} unabhängig aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Aralkyl ausgewählt wird), aufweisen.

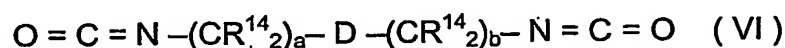
Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem carbocyclischen Ring ein 5- bis 7-gliedriger (vorzugsweise 5- oder 6-gliedriger) gesättigter oder ungesättigter Ring verstanden. Der carbocyclische Ring kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, zum Beispiel ausgewählt aus Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen, CN, $-\text{NR}^{13}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{13}_2$ und $-\text{OR}^{13}$ (wobei R^{13} wie vorstehend definiert ist), aufweisen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten photopolymerisierbaren Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 3000 oder weniger handelt es sich um Umsetzungsprodukte, die erhalten werden, wenn ein Diisocyanat gleichzeitig mit (i) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die eine Hydroxygruppe enthält und (ii) einer gesättigten

organischen Verbindung mit einer NH-Gruppe und einer OH-Gruppe umgesetzt wird, wobei für die eingesetzten Mengen der Reaktanden folgende Bedingung gilt:

eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen \leq eingesetzte Molzahl an OH- plus NH-Gruppen.

Beispiele für Diisocyanate lassen sich durch folgende Formel darstellen:



wobei a und b unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen, jedes R^{14} unabhängig aus H und C_1 - C_3 Alkyl ausgewählt wird und D ein gesättigter oder ungesättigter Spacer ist, der gegebenenfalls neben den beiden Isocyanatgruppen weitere Substituenten aufweisen kann. Es kann sich bei D um eine kettenförmige Einheit, oder eine ringförmige Einheit handeln. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Diisocyanat eine organische Verbindung verstanden, die 2 Isocyanatgruppen enthält, aber weder OH- noch sekundäre und primäre Aminogruppen aufweist.

R^{14} ist vorzugsweise H oder CH_3 .

a und b sind vorzugsweise unabhängig voneinander 0 oder 1.

D kann z.B. ein Alkandiyldrest $(\text{CH}_2)_w$ sein, wobei w eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 ist und gegebenenfalls ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Substituenten, wie z.B. Alkylreste (vorzugsweise C_1 - C_6), ersetzt sind, ein Cycloalkandiyldrest, Arylenrest, gesättigter oder ungesättigter heterocyclischer Rest.

Als geeignete Diisocyanate können zum Beispiel genannt werden:

Trimethylhexamethyldiisocyanat

1,6-Bis-[isocyanat]-hexan

5-Isocyanat-3-(isocyanatmethyl)-1,1,3-trimethylcyclohexan

1,3-Bis-[5-isocyanat-1,1,3-trimethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin

3,6-Bis-[9-isocyanatnonyl]-4,5-di-(1-heptenyl)-cyclohexen

Bis-[4-isocyanat-cyclohexyl]-methan
trans-1,4-Bis-[isocyanat]-cyclohexan
 1,3-Bis-[isocyanatmethyl]-benzol
 1,3-Bis-[1-isocyanat-1-methyl-ethyl]-benzol
 1,4-Bis-[2-isocyanatethyl]-cyclohexan
 1,3-Bis-[isocyanatmethyl]cyclohexan
 1,4-Bis-[1-isocyanat-1-methyl-ethyl]benzol
 Bis-[isocyanat]-isododecyl-benzol
 1,4-Bis-[isocyanat]-benzol
 2,4-Bis-[isocyanat]-toluol
 2,6-Bis-[isocyanat]-toluol
 N,N'-Bis-[3-isocyanat-4-methyl-phenyl]harnstoff
 1,3-Bis-[3-isocyanat-4-methyl-phenyl]-2,4-dioxo-1,3-diazetidin
 Bis-[2-isocyanat-phenyl]-methan
 (2-Isocyanat-phenyl)-(4-isocyanat-phenyl)-methan
 Bis-[4-isocyanat-phenyl]-methan
 1,5-Bis-[isocyanat]-naphthalin
 4,4'-Bis-[isocyanat]-3,3'-dimethyl-biphenyl

Bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung (i), die eine Hydroxygruppe enthält, ist mindestens eine nicht-aromatische C—C-Doppelbindung vorhanden, die vorzugsweise endständig ist. Die Hydroxygruppe ist vorzugsweise nicht an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom gebunden; bei der Hydroxygruppe handelt es sich nicht um einen Bestandteil einer Carboxylgruppe. Die ethylenisch ungesättigte Verbindung (i) enthält neben der einen OH-Gruppe keine weiteren funktionellen Gruppen, wie z.B. NH, die mit dem Isocyanat reagieren können:

Beispiele für die ethylenisch ungesättigte Verbindung (i) sind

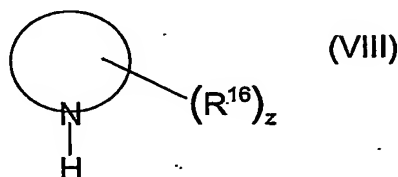
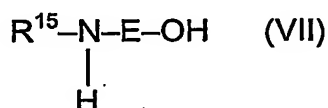
Hydroxy(C₁-C₁₂)alkyl(meth)acrylate (z.B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat), Hydroxy(C₁-C₁₂)alkyl(meth)acrylamide (z.B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylamid), Mo-

no(meth)acrylate von oligomeren oder polymeren Ethylenglykolen oder Propylenglykolen (z.B. Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Triethylenglykolmono(meth)acrylat), Allylalkohol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, 4-Hydroxy(C₁-C₁₂)alkylstyrol (z.B. 4-Hydroxymethylstyrol), 4-Hydroxystyrol, Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat.

Mit der Schreibweise „(Meth)acrylat“ etc. ist im Rahmen dieser Erfindung sowohl Methacrylat als auch Acrylat etc. gemeint.

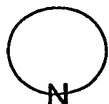
Bei der gesättigten organischen Verbindung (ii) handelt es sich um eine Verbindung mit einer OH- und einer NH-Gruppe.

Die gesättigte organische Verbindung (ii) kann z.B. durch die folgende Formel (VII) oder (VIII) dargestellt werden



wobei R¹⁵ ein geradkettiger (vorzugsweise C₁-C₁₂, besonders bevorzugt C₁-C₄), verzweigter (vorzugsweise C₃-C₁₂, besonders bevorzugt C₃-C₆) oder cyclischer (vorzugsweise C₃-C₈, besonders bevorzugt C₅-C₆) Alkylrest ist,

E ein geradkettiger (vorzugsweise C₁-C₆, besonders bevorzugt C₁-C₂), verzweigter (vorzugsweise C₃-C₁₂, besonders bevorzugt C₃-C₆) oder cyclischer (vorzugsweise C₃-C₈, besonders bevorzugt C₅-C₆) Alkandylrest ist,



für einen gesättigten heterocyclischen Ring steht, der 5-7 Ringatome aufweist und gegebenenfalls neben dem gezeigten N-Atom noch ein weiteres Heteroatom ausgewählt aus S, O und NR¹⁷ aufweist, wobei R¹⁷ ein Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einer OH-Gruppe substituiert ist,

R^{16} OH oder ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest ist, der mit einer OH-Gruppe substituiert ist, und

$z = 0$ gilt, wenn der heterocyclische Ring NR^{17} aufweist und R^{17} ein mit OH substituierter Alkylrest ist und

$z = 1$ ist, wenn der gesättigte heterocyclische Ring kein NR^{17} aufweist oder der gesättigte heterocyclische Ring ein NR^{17} aufweist und R^{17} ein unsubstituierter Alkylrest ist.

Bei Verbindungen der Formel (VII) sind diejenigen bevorzugt bei denen E für $-CH_2CH_2-$ steht und R^{15} ein geradkettiger C_1-C_{12} (vorzugsweise C_1-C_4) Alkylrest ist.

Bei Verbindungen der Formel (VIII) sind solche bevorzugt, bei denen entweder kein weiteres Heteroatom im Ring vorhanden ist und R^{16} ein mit OH substituierter Alkylrest ist (d.h. Hydroxyalkyl-substituierte Piperidine) oder ein NR^{17} im Ring vorhanden ist und R^{17} ein mit OH substituierter Alkylrest ist (d.h. N-Hydroxyalkyl substituierte Piperazine).

Insbesondere sind als Verbindung (ii) zu nennen:

2- oder 3-(2-Hydroxyethyl)piperidin,

2- oder 3-Hydroxymethylpiperidin,

N-(2-Hydroxyethyl)piperazin und

N-(2-Hydroxymethyl)piperazin.

Die eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen darf höchstens so groß sein wie die Molzahl an eingesetzten OH- und NH-Gruppen zusammen, da in dem Produkt keine freien Isocyanatgruppen mehr vorliegen sollen.

Die Umsetzung des Diisocyanats mit der ethylenisch ungesättigten Verbindung (i) und der gesättigten Verbindung (ii) erfolgt üblicherweise in einem aprotischen Lösungsmittel, wie einem Keton (z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon), Ether (z.B. Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und 1,2-Dioxolan) und Ester (z.B. Ethylacetat, Methylacetat, Bu-

tylacetat, Ethylenglykoldiacetat, Methyllactat und Ethyllaktat) oder in einem technischen Lösungsmittel, wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat etc.

Es ist bevorzugt, einen Katalysator für Kondensationsreaktionen zu verwenden. Es können alle bekannten für Kondensationsreaktionen geeignete Katalysatoren verwendet werden. Als Beispiele wären hier tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin etc. und Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat zu nennen.

Bevorzugt läuft die Reaktion bei 10 bis 120°C, besonders bevorzugt bei 30 bis 70°C ab.

Bei optimierten Synthesebedingungen kann ein einheitliches Produkt erhalten werden. In der Regel ist jedoch davon auszugehen, dass ein Produktgemisch entsteht. Das Molekulargewicht des Produkts soll 3000 oder weniger betragen. Wenn es sich um ein Produktgemisch handelt, wird unter Molekulargewicht das Gewichtsmittel verstanden. Wenn in der vorliegenden Erfindung von photopolymerisierbarer Verbindung (a) die Rede ist, sind damit sowohl ein einheitliches Umsetzungsprodukt als auch ein Produktgemisch gemeint.

Die Menge der photopolymerisierbaren Verbindung (a) in der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 5 bis 95 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.%, bezogen auf den Gesamtstoffgehalt der Zusammensetzung.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von 250 bis 450 nm, vorzugsweise 350 bis 450 nm, absorbieren kann, aber allein, d.h. ohne Zusatz von Cointiatoren, keine Radikale bilden kann. Erfindungsgemäß zu verwendende Sensibilisatoren müssen in der Lage sein, mit den erfindungsgemäß verwendeten Cointiatoren in Wechselwirkung zu treten.

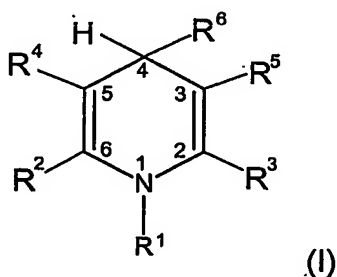
In der vorliegenden Erfindung kann ein Sensibilisator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr eingesetzt werden.

Der Sensibilisator wird erfindungsgemäß ausgewählt aus

- (i) 1,4-Dihydropyridin-Verbindungen der Formel (I) und
- (ii) Oxazol-Verbindungen der Formel (II)

und Gemischen davon.

Gemäß einer Ausführungsform wird als Sensibilisator eine 1,4-Dihydropyridin-Verbindung der Formel (I) eingesetzt



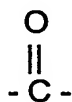
wobei

R^1 ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, $-C(O)OR^7$, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN,

oder R^2 und R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten Phenylring oder einen 5-7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



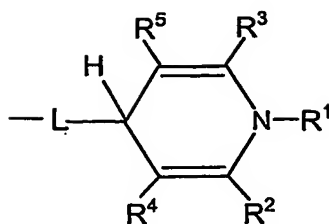
vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist,
 oder sowohl R^2 mit R^4 als auch R^3 mit R^5 beide entweder gegebenenfalls substituierte Phenylringe oder beide 5-7-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische Ringe bilden, wobei in den carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und die carbocyclischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen,
 oder eines der Paare R^2/R^4 und R^3/R^5 einen 5-7gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bildet, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 bzw. 3 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, und das andere Paar einen gegebenenfalls substituierten Phenylring bildet,
 oder R^2 mit R^1 oder R^3 mit R^1 einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen kann und der gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom, das er mit dem 1,4-Dihydropyridin-ring gemeinsam hat, weitere Stickstoffatome, $-\text{NR}^{13}$ -Gruppen, $-\text{S}-$ oder $-\text{O}-$ aufweist,
 R^{13} aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, Arylrest und einem Aalkylrest ausgewählt wird,
 R^6 ausgewählt wird aus einem gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer $-\text{C}(\text{O})$ -Gruppe substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, einem gegebenenfalls substituierten Aalkylrest, einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest und dem Rest



in dem

L ein Alkandiyl oder Arylenrest ist und R^1 bis R^5 wie vorstehend für Formel (I) definiert sind,

R^7 ein Wasserstoffatom, Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Alkylrest ist, wobei der Alkylrest und die Alkyleinheit des Aralkylrests gegebenenfalls ein oder mehrere C-C-Doppel- und/oder C-C-Dreifachbindungen enthalten, und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist R^1 ein Wasserstoffatom.

Wenn R^2 und R^3 mit benachbarten Substituenten keine Ringe bilden, werden sie unabhängig voneinander vorzugsweise aus C_1 - C_5 -Alkylresten oder Arylresten ausgewählt.

Wenn R^4 und R^5 mit benachbarten Substituenten keine Ringe bilden, werden sie unabhängig voneinander vorzugsweise aus $-C(O)OR^7$ ausgewählt.

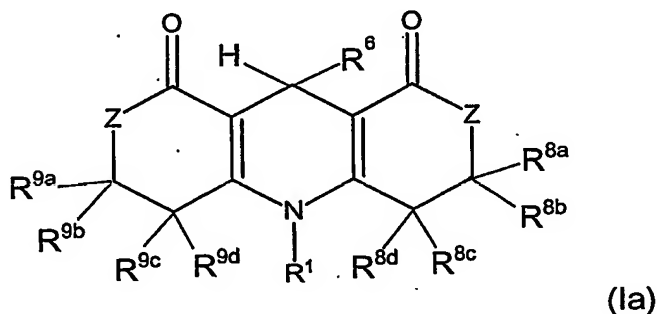
R^6 wird vorzugsweise ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkylresten oder Arylresten.

R^7 wird vorzugsweise aus C_1 - C_5 -Alkylresten ausgewählt und ist besonders bevorzugt eine Methylgruppe.

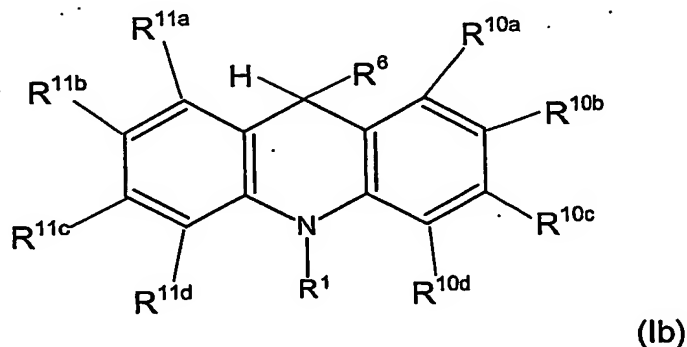
Gemäß einer Ausführungsform ist die Substitution des 1,4-Dihydropyridinrings mit R^2/R^4 und R^3/R^5 symmetrisch, d.h. es gilt $R^2 = R^3$ und $R^4 = R^5$.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden R^2 und R^3 unabhängig voneinander aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom ausgewählt, und R^4 und R^5 werden unabhängig aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN ausgewählt.

Als Sensibilisatoren geeignet sind weiterhin 1,4-Dihydropyridin-Derivate der Formel (Ia)



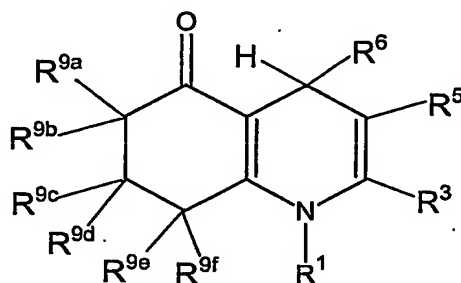
wobei R^1 und R^6 wie vorstehend definiert sind,
 die Reste R^{8a} bis R^{8d} und R^{9a} bis R^{9d} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten und Arylresten ausgewählt werden, wobei 2 Reste R^9 bzw. R^8 von benachbarten Ringkohlenstoffatomen auch miteinander einen gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können,
 jedes Z unabhängig aus CR^{13}_2 , O, S und NR^{13} ausgewählt wird und
 jedes R^{13} unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest ist,
 der Formel (Ib)



wobei R^1 und R^6 wie vorstehend definiert sind, und

R^{10a} bis R^{10d} und R^{11a} bis R^{11d} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN , NR^{13}_2 , $C(O)OR^{13}$ und OR^{13} , (jedes R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest) ausgewählt wird, wobei zwei Reste R^{11} bzw. R^{10} von benachbarten Ringkohlenstoffatomen auch miteinander einen ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können,

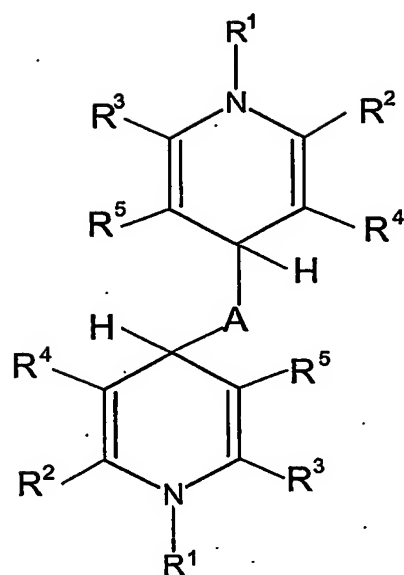
der Formel (Ic)



(Ic)

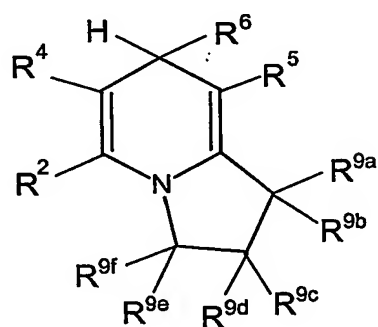
wobei R^1 , R^3 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{9a} bis R^{9f} unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN , NR^{13}_2 , $C(O)OR^{13}$ und OR^{13} , (R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest) ausgewählt wird, wobei 2 Reste R^9 von benachbarten Ringkohlenstoffatomen auch miteinander einen gesättigten oder ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können,

der Formel (Id)



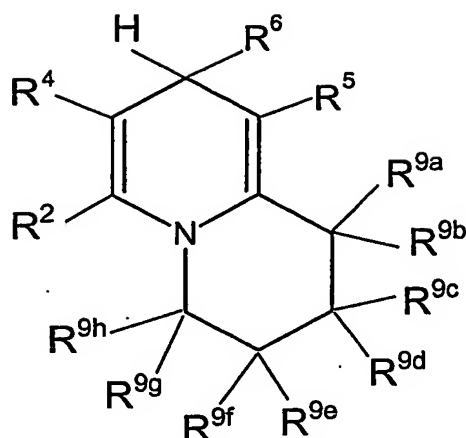
(Id)

wobei jedes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig wie vorstehend definiert ist und A ausgewählt wird aus Alkandiyl und Arylen, der Formel (Ie)



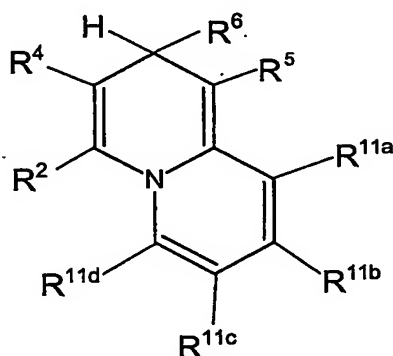
(Ie)

wobei R^2 , R^4 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{9a} bis R^{9f} wie vorstehend die Reste R^{9a} bis R^{9d} von Formel (Ia) definiert sind, der Formel (If)



(If)

wobei R^2 , R^4 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{9a} bis R^{9h} wie vorstehend die Reste R^{9a} bis R^{9d} von Formel (Ia) definiert sind und der Formel (Ig)



(Ig)

wobei R^2 , R^4 , R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind und die Reste R^{11a} bis R^{11d} unabhängig aus Wasserstoff, Alkylresten, Arylresten, Aralkylresten, Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NR^{13}_2 , $COOR^{13}$ und OR^{13} (R^{13} bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, einen Arylrest und einen Aralkylrest) ausgewählt werden, wobei 2 benachbarte Reste der Reste R^{11a} bis R^{11d} von benachbarten Ringkohlenstoffatomen zusammen auch einen ungesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Ring oder ankondensierten aromatischen Ring bilden können.

Es versteht sich von selbst, dass sich die Anzahl der Reste R^8 bzw. R^9 in den Formeln (Ia), (Ic), (Ie) und (If) verringert, wenn 2 Reste R^8 bzw. R^9 von benachbarten Ringkohlenstoffatomen zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden.

Bei den 1,4-Dihydropyridin-Derivaten der Formel (Ia) ist R^1 vorzugsweise ein Wasserstoffatom, R^6 eine Methyl- oder Phenylgruppe und Z vorzugsweise O oder CH_2 ; die Substituenten R^{8a} bis R^{8d} und R^{9a} bis R^{9d} werden unabhängig vorzugsweise aus Wasserstoffatomen und Methylgruppen ausgewählt. Von den Derivaten der Formel (Ia) sind solche mit symmetrischer Substitution am Dihydropyridin-Ring besonders bevorzugt.

Bei den Derivaten der Formel (Ib) ist R^1 vorzugsweise ein Wasserstoffatom und R^6 vorzugsweise eine Methyl- oder Phenylgruppe. Die Substituenten R^{10a} bis R^{10d} und R^{11a} bis R^{11d} werden unabhängig vorzugsweise aus C_1 - C_5 -Alkylgruppen, OR^{13} und Halogenatomen ausgewählt; eine symmetrische Substitution der beiden Benzolringe ist besonders bevorzugt.

Bei den 1,4-Dihydropyridin-Derivaten der Formel (Ic) ist R^1 vorzugsweise ein Wasserstoffatom, R^6 vorzugsweise eine Methyl- oder Phenylgruppe, R^3 vorzugsweise eine Methylgruppe und R^5 vorzugsweise aus $C(O)OR^7$ (wobei R^7 wie vorstehend definiert ist). Die Substituenten R^{9a} bis R^{9f} werden unabhängig vorzugsweise aus C_1 - C_5 -Alkylgruppen ausgewählt. Besonders bevorzugt ist eine Methylgruppe.

Bei den Derivaten der Formel (Id) ist A vorzugsweise eine 1,4-Phenylen- oder 1,2-Ethylengruppe. Außerdem ist bevorzugt, dass beide Reste R^1 gleich sind, beide Reste R^2 gleich sind, beide Reste R^3 gleich sind, beide Reste R^4 gleich sind und beide Reste R^5 gleich sind; für alle Reste R^1 bis R^5 gelten die für Formel (I) angegebenen bevorzugten Definitionen.

Bei den Derivaten der Formel (Ie) ist R^2 vorzugsweise C_1 - C_5 -Alkyl, R^4 vorzugsweise $-C(O)OR^7$, R^5 vorzugsweise $C(O)OR^7$ und R^6 vorzugsweise C_1 - C_5 -Alkyl- oder Phenylreste (R^7 ist wie vorstehend definiert). Die Substituenten R^{9a} bis R^{9f} werden vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkylresten.

Bei den Derivaten der Formel (If) ist R^2 vorzugsweise C_1 - C_5 -Alkyl, R^4 vorzugsweise $C(O)OR^7$, R^5 vorzugsweise $C(O)OR^7$ und R^6 vorzugsweise ein C_1 - C_5 -Alkyl- oder ein

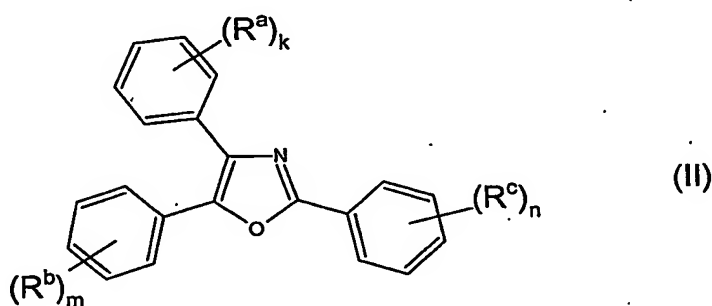
Phenylrest (wobei R^7 ist wie vorstehend definiert ist). Die Substituenten R^{9a} bis R^{9h} werden vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkylresten.

Bei den Derivaten der Formel (Ig) ist R^2 vorzugsweise C_1 - C_5 -Alkyl, R^4 vorzugsweise aus $C(O)OR^7$, R^5 vorzugsweise $C(O)OR^7$ und R^6 vorzugsweise vorzugsweise ein C_1 - C_5 -Alkyl- oder ein Phenylrest. Die Substituenten R^{11} werden vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkylgruppen.

Von den 1,4-Dihydropyridin-Derivaten der Formeln (Ia) bis (Ig) sind diejenigen der Formeln (Ia) und (Id) besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten 1,4-Dihydropyridin-Derivate können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren, wie die Hantzsch-Synthese, hergestellt werden. Beispielsweise sei hier auf J. Org. Chem. 30 (1965), S.1914 ff., und Angewandte Chemie (Intern.), 20 (1981), S.762 ff., verwiesen; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsprodukte auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener 1,4-Dihydropyridine einsetzen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird als Sensibilisator eine Oxazol-Verbindung der Formel (II) eingesetzt:



wobei jedes R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, der auch ankondensiert sein kann, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einer Gruppe $-NR'R''$ und einer Gruppe $-OR'''$, wobei R' und R'' unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ausgewählt werden,

R''' ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom ist und

k , m und n unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen.

Vorzugsweise werden R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander aus einem Halogenatom, einem C_1 - C_8 -Alkylrest und einer $-NR'R''$ Gruppe ausgewählt, wobei R' und R'' unabhängig voneinander vorzugsweise aus Wasserstoffatomen und C_1 - C_6 -Alkylresten ausgewählt werden.

k , m und n sind unabhängig voneinander jeweils vorzugsweise 0 oder 1.

Besonders bevorzugt sind Oxazol-Derivate der Formel (II), bei denen mindestens einer der Reste R^a , R^b und R^c eine $-NR'R''$ -Gruppe darstellt, wobei R' und R'' vorzugsweise unabhängig aus Wasserstoffatomen und C_1 - C_6 -Alkylresten ausgewählt sind, und besonders bevorzugt gilt dabei $R' = R'' = C_1$ - C_6 -Alkyl.

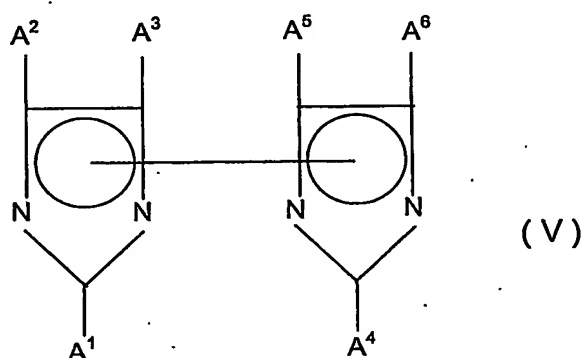
Die erfindungsgemäß verwendeten Oxazol-Derivate der Formel (II) können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sei hier auf DE-A-1120875 und EP-A-129059 verwiesen; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsprodukte auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener Oxazole einsetzen.

Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt bzw. das Trockenschichtgewicht einer aus der Zusammensetzung hergestellten Beschichtung, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Coinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung mit UV-Strahlung oder sichtbarem Licht im Wesentlichen nicht absorbiert, aber gemeinsam mit den erfindungsgemäß verwendeten Sensibilisatoren Radikale bildet. Erfindungsgemäß werden die Coinitiatoren ausgewählt aus 2,2', 4,4', 5,5'-Hexaarylbiimidazolen (im Folgenden kurz Hexaarylbiimidazole), Verbindungen mit mindestens einer Trihalogenmethylgruppe, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoni-

umsalzen und N-heterocyclischen Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom im Ring, die an mindestens einem Ringstickstoffatom einen Oxysubstituenten aufweisen. Metallocene können nicht als Coinitiatoren verwendet werden, auch nicht bei gleichzeitiger Verwendung eines Coinitiators aus der vorstehenden Liste, da gefunden wurde, dass sie die Gelblichstabilität negativ beeinflussen.

Bevorzugte Coinitiatoren sind Hexaarylbiimidazole und Trihalogenmethyl-substituierte Verbindungen. Geeignete Hexaarylbiimidazole können zum Beispiel durch die folgende Formel (V) wiedergegeben werden:



wobei A¹-A⁶ substituierte oder unsubstituierte C₅-C₂₀ Arylreste sind, die gleich oder verschieden sind und bei denen im Ring ein oder mehrere C-Atome gegebenenfalls durch Heteroatome, ausgewählt aus O, N und S, ersetzt sein können. Als Substituenten der Arylreste sind solche möglich, die die lichtinduzierte Dissoziation zu Triarylimidazolyl-Radikalen nicht behindern, z.B. Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Jod), -CN, C₁-C₆-Alkylreste (gegebenenfalls mit ein oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen, -CN und -OH), C₁-C₆ Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, (C₁-C₆-Alkyl) sulfonyl.

Bevorzugte Arylreste bezüglich Formel (V) sind substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl- und Thienylreste. Besonders bevorzugt sind substituierte und unsubstituierte Phenylreste; insbesondere bevorzugt sind halogensubstituierte Phenylreste.

Beispiele für geeignete Hexaarylbiimidazole sind:

2,2'-Bis(bromphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
2,2'-Bis(p-carboxyphenyl)-4,4',5,5''-tetraphenylbiimidazol,

2,2'-Bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,
 2,2'-Bis(p-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,
 2,2'-Bis(p-cyanophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,
 2,2'-Bis(2,4-dichlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-ethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(m-fluorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-fluorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-fluorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-hexoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-hexylphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,
 2,2'-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis[m-(betaphenoxy-ethoxyphenyl)]biimidazol,
 2,2'-Bis(2,6-dichlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bis(o-methoxyphenyl)-5,5'-diphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-phenylsulfonylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-sulfamoylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-4-biphenyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-1-naphthyl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,
 2,2'-Di-9-phenanthryl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)-biimidazol,
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-4-biphenylbiimidazol,
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-2,4-xylylbiimidazol,
 2,2'-Di-3-pyridyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-3-thienyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-o-tolyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-p-tolyl-4,4'-di-o-tolyl-5,5'-diphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-2,4-xylyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2',4,4',5,5'-Hexakis(p-benzylthiophenyl)biimidazol,
 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(2-nitro-5-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(2-chlor-5-sulfophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2',5-Tris(2-chlorophenyl)-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5'-diphenylbiimidazol,

2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-fluorphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-iodphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlornaphthyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlorphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlor-p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dibromphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol oder
 2,2'-Bis(o,p-dichlorphenyl)-4,4',5,5',-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol;
 besonders bevorzugt sind
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol und
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol;
 die Erfindung ist aber nicht darauf beschränkt.

Geeignete Hexaarylbiimidazole sind z. B. in US-A-4,565,769 und US-A-3,445,232 beschrieben und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. die oxidative Dimerisierung von Triarylimidazolen.

Eine weitere Gruppe von erfindungsgemäß einsetzbaren Coinitiatoren sind Verbindungen mit photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppen. Als Halogene sind Brom und Chlor bevorzugt, wobei Chlor besonders bevorzugt ist. Vorzugsweise sind die Trihalogenmethylgruppen direkt oder über eine durchkonjugierte Kette an einen aromatischen carbo- oder heterocyclischen Ring gebunden. Besonders zu erwähnen sind Trihalogenmethyl-substituierte Triazine, Sulfone oder Ketone, insbesondere solche, die 1 bis 3 solcher Substituenten aufweisen. Beispiele sind:

2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2,4,6-Tri-(trichlormethyl)-s-triazin,
 2,4,6-Tri-(tribrommethyl)-s-triazin,
 Tribrommethylphenylsulfon,
 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,

2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-(4-Methoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-(4-Methoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-(4-Ethoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 Trichlormethylphenylsulfon,
 Trichlormethylphenylketon,
 Tribrommethylphenylketon.

Des Weiteren können Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze als Coinitiatoren verwendet werden

Die Wahl des Gegenions des Oniums Salzes ist nicht besonders kritisch, geeignete Gegenionen sind z.B. Chlorid, Bromid, t-Toluolsulfonat, Mesitylensulfonat, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat, Hexafluoroarsenat und Hexyfluoroantimonat.

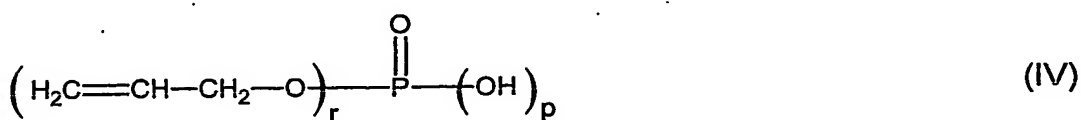
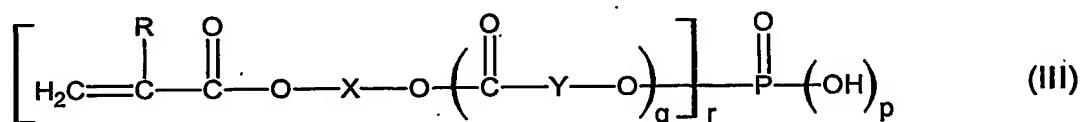
Als spezielle Salze seien beispielhaft genannt: Diphenyliodoniumchlorid, 4,4'-Dicumyliodoniumchlorid, 4,4'-Bis-dodecylphenyliodoniumhexafluorophosphat und Bis-[4-diphenylsulfoniumphenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat.

Eine weitere Gruppe von erfindungsgemäß verwendbaren Coinitiatoren sind N-heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem N-Oxy-Substituenten, wie z.B. N-Alkoxy-pyridiniumsalze, N-Alkoxy-picoliniumsalze und N-Alkoxy-4-phenylpyridiniumsalze; bei diesen Salzen gilt bezüglich des Gegenions das oben Gesagte.

In der vorliegenden Erfindung kann ein Coinitiator oder ein Gemisch von mehreren eingesetzt werden.

Die Menge des/r Coinitiators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise bei 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die strahlungsempfindliche Zusammensetzung außerdem eine radikalisch polymerisierbare Komponente mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer P-OH-Gruppe (im Folgenden auch kurz als „P-OH Monomer“ bezeichnet). Vorzugsweise wird diese Komponente durch die folgende Formel (III) oder (IV) dargestellt:



wobei r 1 oder 2 ist, q 0 oder 1 ist, p 1 oder 2 ist, $r+p=3$ gilt, R eine C_1 - C_{12} Alkylgruppe darstellt (vorzugsweise eine C_1 - C_4 Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine Methylgruppe), X eine C_2 - C_{12} Alkandiylgruppe darstellt (vorzugsweise eine C_2 - C_4 Alkandiylgruppe, besonders bevorzugt $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) und Y ein C_2 - C_{12} Alkandiylrest ist (vorzugsweise ein C_2 - C_8 Alkandiylrest, besonders bevorzugt $-(\text{CH}_2)_5-$).

Geeignete P-OH Monomere sind auch im Stand der Technik beschrieben, z.B. in US-A-3,686,371. Die P-OH Monomere der Formel (III) können z.B. durch Verestern von Phosphorsäure mit einer entsprechenden Menge (Meth)acrylat, welches Hydroxygruppen aufweist, hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind dabei Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Neben den (Meth)acrylsäurederivaten der Formel (III) können auch Allylphosphate der Formel (IV) eingesetzt werden, wie sie z.B. in US-A-3,686,371 beschrieben sind.

Es kann eine Art von P-OH Monomer eingesetzt werden oder ein Gemisch von solchen. Die Menge an P-OH Monomer(en) ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 0 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.%, und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.%.

Durch die Verwendung eines oder mehrerer wie vorstehend definierter P-OH-Monomere kann sich die benötigte Entwicklungszeit verkürzen, was für die Anwender ein zusätzlicher positiver Effekt ist.

Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung außerdem ein alkalilösliches Bindemittel oder Bindemittelgemisch enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren, Polyurethanen und deren Copolymeren. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylpolymere. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 250 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel Gruppierungen enthalten, die in der Lage sind, eine Cycloaddition (z.B. eine 2+2-Photocycloaddition) zu durchlaufen. Die Menge des Bindemittels ist nicht besonders beschränkt und liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.%.

Optional können zusätzlich zu den erfindungsgemäß verwendeten Monomeren ethylenisch ungesättigte Monomere, die radikalisch polymerisierbar sind und mindestens eine C-C-Doppelbindung besitzen, jedoch keine N-enthaltenden funktionellen Gruppen aufweisen, verwendet werden. Beispiele sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, der Itaconsäure, der Croton- und Isocrotonsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Insbesondere sind zu nennen: Trimethylolpropantriacylat und -methacrylat, Pentaerythritoltriacylat und -methacrylat, Dipentaerythritolmonohydroxypentaacylat und -methacrylat, Dipentaerythritolhexaacylat und -methacrylat, Pentaerythritoltetraacylat und -methacrylat, Di(trimethylolpropan)tetraacylat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacrylat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacrylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacrylat und -methacrylat.

Der Gewichtsanteil der optionalen radikalisch polymerisierbaren Monomere beträgt vorzugsweise 0 bis 45 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht einer strahlungsempfindlichen Beschichtung, hergestellt aus der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzung.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten, der die unerwünschte Thermopolymerisa-

tion von Monomeren mit ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Gruppen während der Herstellung und Lagerung der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung verhindert. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der unerwünschten Thermopolymerisation sind z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze. Die Menge des Polymerisationsinhibitors in der strahlungsempfindlichen Beschichtung beträgt vorzugsweise 0 Gew.% bis 5 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.%.

Außerdem kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Schicht enthalten. Es versteht sich von selbst, dass das Farbmittel so ausgewählt werden muss, dass es das System aus Sensibilisator und Coinitiator nicht stört. Beispiele des Farbmittels sind z.B. Ethylviolett, Kristalviolett, Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Ruß, Titandioxid, Azofarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Der Einsatz von Pigmenten ist bevorzugt. Die Menge des Farbmittels beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.%.

Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Schicht kann die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem weitere Additive wie Weichmacher enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebakat, Triäcetylglycerin und Tricresylphosphat. Die Menge an Weichmacher ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.%.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel wie z. B. Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzoxazol und 3-Mercaptotriazol enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Außerdem kann die strahlungsempfindliche Beschichtung Leucofarbstoffe enthalten, wie z.B. Leucokristallviolett und Leucomalachitgrün. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Des weiteren kann die strahlungsempfindliche Beschichtung oberflächenaktive Mittel enthalten. Geeignete Beispiele sind siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.%.

Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung sind z.B. anorganische Füllstoffe, wie z.B. Al_2O_3 und SiO_2 . Sie liegen vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%.

Belichtungsindikatoren, wie z.B. 4-Phenylazodiphenylamin, können ebenfalls als optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung vorhanden sein; ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Insbesondere bei der Herstellung von Druckformvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Drucksachen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierung-

gen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise mindestens einer Behandlung ausgewählt aus Aufrauung (z.B. durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. mit einem Salzsäureelektrolyten), Anodisierung (z.B. in Schwefelsäure oder Phosphorsäure) und Hydrophilisierung unterworfen.

Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck "Träger" auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Die strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements mit üblichen Beschichtungsverfahren (z.B. Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung, Beschichtung mittels Rakel) auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht. Es ist auch möglich, die strahlungsempfindliche Zusammensetzung auf beide Seiten des Trägers aufzubrin-

gen; es ist jedoch bevorzugt, dass bei den erfindungsgemäßen Elementen nur auf einer Seite des Trägers eine strahlungsempfindliche Beschichtung aufgebracht wird.

Die strahlungsempfindliche Zusammensetzung enthält dafür ein oder mehrere organische Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel sind niedrigere Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol), Glykoetherderivate (z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylenglykolmonoisopropyletheracetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether), Ketone (z.B. Diacetonalkohol, Acetylaceton, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methyl-iso-butylketon), Ester (z.B. Methylactat, Ethylactat, Essigsäureethylester, 3-Methoxypropylacetat und Essigsäurebutylester), Aromate (z.B. Toluol und Xylol), Cyclohexan, Methoxymethoxyethanol, γ -Butyrolacton, Methoxypropanol und dipolar aprotische Lösungsmittel (z.B. THF, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon) geeignet. Der Feststoffgehalt des aufzubringenden strahlungsempfindlichen Gemisches hängt vom verwendeten Beschichtungsverfahren ab und beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew. %.

Das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Schicht beträgt vorzugsweise 0,5 bis 4 g/m², bevorzugt 0,8 bis 3 g/m².

Das zusätzliche Aufbringen einer Deckschicht auf die strahlungsempfindliche Schicht kann von Vorteil sein. Die Deckschicht muss durchlässig für die zur Bildung verwendete Strahlung sein. Durch die Deckschicht wird die strahlungsempfindliche Schicht vor mechanischer Beeinträchtigung geschützt sowie vor dem inhibierenden Effekt, den Luftsauerstoff auf die strahlungsempfindliche Beschichtung ausübt. Vorzugsweise werden für die Deckschicht wasserlösliche Polymeren verwendet, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylmethylether, ring-geöffnete Copolymere von Maleinsäureanhydrid und einem Comonomer wie Methylvinylether,

Polyacrylsäure, Celluloseether, Gelatine etc.; am meisten bevorzugt ist Polyvinylalkohol. Um die Haftung der Deckschicht auf der strahlungsempfindlichen Schicht zu verbessern, kann die Deckschichtzusammensetzung einen üblichen Haftvermittler, wie z.B. Poly(vinylimidazol), enthalten. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung für die sauerstoffsperrende Deckschicht in Form einer Lösung in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgebracht; auf jeden Fall wird das Lösungsmittel so ausgewählt, dass sich die bereits vorhandene strahlungsempfindliche Beschichtung dabei nicht auflöst. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 6 g/m² betragen, und besonders bevorzugt 0,5 bis 4 g/m². Die erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d.h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20 µm Teilchengröße) enthalten, die bei Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern.

Geeignete Deckschichten sind z.B. in WO 99/06890 beschrieben.

Die so hergestellten strahlungsempfindlichen Elemente werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit UV-Strahlung (vorzugsweise 250 bis 450 nm, bevorzugter 350 bis 450 nm) bildweise belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Als Strahlungsquelle können z. B. Metallhalogenid-dotierte Quecksilberlampen und UV-Licht emittierende Dioden (UV-LED). Von besonderem Interesse sind als Strahlungsquelle UV-Laserdioden, die UV-Strahlung im Bereich um 405 nm emittieren (z.B. 405 ± 10 nm).

Nach dem bildweisen Belichten, d.h. vor dem Entwickeln, kann eine Wärmebehandlung bei 50 bis 180°C, vorzugsweise 90-150°C, vorgenommen werden. Die entwickelten Elemente können auf übliche Weise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen (z.B. bei Druckplatten) die mechanische Festigkeit der nach der Entwicklung verbliebenen Beschichtungsteile durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder Kombination

von Einbrennen und Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung das entwickelte Element zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist z.B. in US-A-4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen wird bei einer Temperatur im Bereich von 150-250°C vorgenommen. Elemente, wie Druckplatten, die aus erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elementen hergestellt wurden, zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Die strahlungsempfindlichen Elemente gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch ausgezeichnete Stabilität bei Gelblichtbedingungen, hohe Lichtempfindlichkeit und ausgezeichnetes Auflösungsvermögen bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus. Im Falle von Druckplattenvorläufern zeigen die entwickelten Druckplatten ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellungsbeispiele 1 bis 5

Die Monomere 1 bis 5 wurden nach folgendem allgemeinen Verfahren hergestellt:

Das entsprechende Diisocyanat, Dibutylzinndilaurat und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol wurden bei 40°C in Methylethylketon gelöst. Hydroxyethylmethacrylat und die entsprechende difunktionelle OH-/NH-Verbindung wurden derart zugegeben, dass die Temperatur 42°C nicht überstieg. Nach 2-stündigem Rühren wurde die Temperatur auf 60°C erhöht und für weitere 2 Stunden so belassen. Die Umsetzung des Isocyanats wurde mittels IR-Spektroskopie überwacht; verbliebenes Isocyanat wurde mit 5 ml Methanol weitere 2 Stunden bei 60°C umgesetzt. Einzelheiten zu den eingesetzten Verbindungen und deren Mengen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 1

Ausgangsstoffe	Herstellungs- beispiel 1 (Monomer 1)	Herstellungs- beispiel 2 (Monomer 2)	Herstellungs- beispiel 3 (Monomer 3)	Herstellungs- beispiel 4 (Monomer 4)	Herstellungs- beispiel 5 (Monomer 5)
Hexamethylen- diisocyanat	16,82 g	16,82 g	-	-	-
Trimethylhexa- methylen-diiso- cyanat	-	-	21,03 g	21,03 g	21,03 g
Hydroxyethyl- methacrylat	13,01 g	13,01 g	13,01 g	13,01 g	13,01 g
2-(2-Hydroxyethyl)- piperidin	6,46 g	-	6,46 g	-	-
2-(Hydroxymethyl)- piperidin	-	5,76 g	-	-	-
3-(Hydroxymethyl)- piperidin	-	-	-	5,76 g	-
N-(2-Hydroxyethyl)- piperazin	-	-	-	-	6,51 g
Dibutylzinndilaurat	0,076 g	0,076 g	0,095 g	0,095 g	0,095 g
2,6-Di-tert.-butyl-4- methylphenol	0,025 g	0,025 g	0,032 g	0,032 g	0,032 g
Methylethylketon	85 g	83 g	95 g	93 g	95 g
Feststoffgehalt	29,8 Gew. %	29,2 Gew. %	32,0 Gew. %	31,6 Gew. %	32,7 Gew. %

Herstellungsbeispiel 6

3,3',6,6'-Tetramethyl-9-phenyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decahydroacridin-1,8-dion

(Verbindung Ia mit $R^6 = \text{Phenyl}$, $R^{8a} = R^{8b} = R^{9a} = R^{9b} = \text{CH}_3$, $R^{8c} = R^{8d} = R^{9c} = R^{9d} = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$, $R^1 = \text{H}$)

5,3 g Benzaldehyd, 14 g 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion (erhältlich von Aldrich) und 4,5 g Ammoniumacetat wurden in 35 ml Methanol gelöst. Dieses Gemisch wur-

de 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, aus Methanol umkristallisiert und im Vakuumofen einen Tag lang bei 40°C getrocknet. Ausbeute: 13,4 g (77 %).

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8

Eine elektrochemisch (in HCl) aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen und nach dem Trocknen mit einer wie in Tabelle 2 beschriebenen Lösung beschichtet. Einzelheiten zu eingesetztem Monomer, Stabilisator und Coinitiator sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 2

0,22 g	Copolymer aus 80 mol% Allylmethacrylat und 20 mol% Methacrylsäure mit einer Säurezahl von 95 mg KOH/1 g
0,1 g	Kayamer PM-2 (1 mol Phosphorsäure verestert mit 1,5 mol Hydroxyethylmethacrylat); erhältlich von Coa Corp. Ltd./Japan)
0,31 g	Mercapto-1,2,4-triazol
2,3 g	einer Dispersion in Propylenglykolmonomethylether, enthaltend 21,1 Gew.% Kupferphthalocyanin und 2,1 Gew.% eines Polyvinylacetal-Bindemittels aus 39,9 mol% Vinylalkoholgruppen, 1,2 mol% Vinylacetatgruppen, 15,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure
X g	Monomer (gemäß Tabelle 3)
Y g	Sensibilisator (gemäß Tabelle 3)
Z g	Coinitiator (gemäß Tabelle 3)
22,8 ml	Propylenglykolmonomethylether
16,3 ml	Methanol
26 ml	Methylethylketon

Die Lösung wurde filtriert, auf den lithographischen Träger aufgebracht und die Beschichtung 5 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 1,7 g/m².

Die erhaltenen Proben wurden durch Beschichten mit einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol) (Airvol 203 von Airproducts, mit einem Hydrolysegrad von 88 %) mit einer Deckschicht versehen; die Deckschicht wies nach dem Trocknen bei 90°C für 4 Minuten ein Trockenschichtgewicht von etwa 2,5 g/m² auf.

Der Druckplattenvorläufer wurde mit einer Violet-Laserdiode (405 nm) mit einer Energie von 200 µJ/cm² belichtet, wobei ein Silberfilm-Graukeil mit einer Dichte im Bereich von 0,15 bis 1,95 verwendet wurde, dessen Dichteinkremente 0,15 betrugen (UGRA Keil). Unmittelbar nach dem Belichten wurde die Platte für 2 Minuten in einem Ofen bei 90°C erhitzt.

Anschließend wurde die belichtete Platte 30 Sekunden mit einer Entwicklerlösung behandelt, welche folgende Komponenten enthielt:

3,4 Gewichtsteile Rewopol NLS 28® (erhältlich von REWO)
1,1 Gewichtsteile Diethanolamin
1,0 Gewichtsteile Texapon 842® (erhältlich von Henkel)
0,6 Gewichtsteile Nekal BX Paste® (erhältlich von BASF)
0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure
3,0 Gewichtsteile Phenoxyethanol und
93,7 Gewichtsteile Wasser

Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im nassen Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit der Platten wurden die unbelichteten Druckplattenvorläufer 60 Minuten bei 90°C in einem Ofen gelagert, dann belichtet und wie

vorstehend beschrieben entwickelt (Lagerbeständigkeitstest). Die gealterten Platten wurden zum Drucken verwendet und auf Tonen untersucht. Platten, die beim Drucken kein Tönen zeigten und bei denen durch die Lagerung das Graukeilergesamt um nicht mehr als 1 Stufe verschlechtert wurde, wurden als stabil bewertet.

Zur Beurteilung der Gelblicht-Stabilität wurde die Platte mit einer Osramlampe L36W/62, die gelbes Licht liefert, mit einer Lichtintensität von 900 lux bestrahlt und dann, wie vorstehend beschrieben, entwickelt. Die Belichtungszeit, die zur Erzeugung eines Schleiers auf der Platte führt, wird als Maß für die Gelblicht-Stabilität verwendet (Gelblicht-Stabilitätstest).

Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wurde eine bildgebende Schicht auf eine Aluminiumfolie wie vorstehend beschrieben aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte abgerieben und mit einer wässrigen Lösung von 0,5 % Phosphorsäure und 6 % Gummiarabikum gummiert. Die so hergestellte Platte wurde in eine Bogenoffsetdruckmaschine eingespannt und eine abrasive Druckfarbe (Offset S 7184 erhältlich von Sun Chemical, enthaltend 10% Kaliumcarbonat) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Beispiel	Monomer ⁴⁾ X g	Sensibilisator ¹⁾ Y g	Coinitiator ²⁾ Z g	Graukeil 532nm ³⁾	Gelblich- Stabilität [min]	Abrieb- beständigkeit (Zahl der Kopien)	Lagerstabilität
1	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	4/11	> 60	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
2	Monomer 2 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	4/11	> 60	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
3	Monomer 3 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	4/10	> 60	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
4	Monomer 4 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	3/10	> 60	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
5	Monomer 5 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	3/10	> 60	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
6	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 2 0,17	2/8	> 120	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
7	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 5 0,17	2/8	> 120	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
8	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 7 0,17	3/9	> 120	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
9 ^{b)}	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	4/12	> 60	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil; Entwickelbarkeit etwas langsamer als Beispiel 1
10	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,5	Coinitiator 1 0,17	2/8	> 120	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil
Vergleich 1	Urethanacrylat	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 1 0,17	2/9	> 60	Abrieb nach 50.000 Kopien	stabil
Vergleich 2 (EP 287818)	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 3 0,1	-	kein Bild	-	-	-
Vergleich 3 (DE 3832032)	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 4 0,1	Coinitiator 2 0,15 + Coinitiator 3 0,1	1/7	< 1	Abrieb nach 10.000 Kopien	Tönen

Beispiel	Monomer ^{a)} X g	Sensibilisator Y g	Coinitiator Z g	Graukeil 532nm ³⁾	Gelblich- Stabilität [min]	Abrieb- beständigkeit (Zahl der Kopien)	Lagerstabilität
Vergleich 4	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 4 0,17	kein Bild	-	-	-
Vergleich 5	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 2 0,7	Coinitiator 3 0,1 Coinitiator 5 0,3	3/10	< 1	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	leichtes Tönen
Vergleich 6	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 1 0,7	Coinitiator 6 0,2	kein Bild	-	-	-
Vergleich 7	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 5 0,091	Coinitiator 6 0,2	2/8	> 60	Abrieb nach 50.000 Kopien	leichtes Tönen
Vergleich 8	Monomer 1 15,25	Sensibilisator 6 0,091	Coinitiator 6 0,2	3/9	< 15	kein Abrieb bis 80.000 Kopien	stabil

1) Sensibilisator 1: 2-Phenyl-4-(2-chlorphenyl)-5-(4-diethylaminophenyl)-oxazol-1,3
 Sensibilisator 2: 7-Diethylaminocoumarin-3-carbonsäure-ethylester
 Sensibilisator 3: 9-Phenylacridin
 Sensibilisator 4: Ethyleosin
 Sensibilisator 5: 2,2'-(2,5-Thiophendyl)bis(tert.-butylbenzoxazol)
 Sensibilisator 6: 3-Carboethoxy-7-(diethylamino)coumarin
 Sensibilisator 7: Dihydropyridin-Derivat von Herstellungsbeispiel 6

2) Coinitiator 1: 2,2-Bis-(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2'H-[1,2]biimidazolyl
 Coinitiator 2: 2,4-Bis-trichlormethyl-6-(4-styryl)-s-triazin
 Coinitiator 3: Dicyclopentadienyl-bis-pentafluorphenyl-titan
 Coinitiator 4: 4-Diethylamino-2-methoxy-benzoldiazonium-hexafluorophosphat
 Coinitiator 5: Diphenyliodonium-hexyfluorophosphat
 Coinitiator 6: Triphenylmethylphosphonium-hexafluorophosphat
 Coinitiator 7: 4-Phenyl-1-methoxy-pyridinium-hexyfluorophosphat

3) Der erste Wert gibt die vollständig gedeckten Stufen des eingefärbten Graukeils an, und der zweite Wert gibt die erste Stufe an, die keine Farbe angenommen hat.

- 4) Monomer 1 bis 5: siehe Tabelle 1
Urethanacrylat: hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® (von Bayer AG erhältliches Biuret von Hexamethylenisocyanat) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacrylat; Doppelbindungsgehalt 0,5 Doppelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen komplett mit den Hydroxygruppen enthaltenen Acrylaten abreagiert haben.
- 5) Unterscheidet sich von Beispiel 1 dadurch, dass kein Kayamer PM-2 verwendet wurde.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Platten zeigten eine hohe Empfindlichkeit sowie eine gute Abriebbeständigkeit beim Drucken. Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt an, dass die Verwendung von Urethanacrylat zu Platten mit geringerer Empfindlichkeit und schlechterer Abriebbeständigkeit führen.

Das in EP-A-287 818 (Vergleichsbeispiel 2) und DE-A-38 32 032 (Vergleichsbeispiel 3) verwendete Sensibilisatorsystem führt zu Platten, die eine viel geringere Empfindlichkeit aufweisen und im Falle von Vergleichsbeispiel 3 außerdem eine schlechte Gelblicht-Stabilität zeigen.

Die Vergleichsbeispiele 4 und 6 zeigen, dass Diazoniumverbindungen bzw. Phosphoniumverbindungen als Coinitiatoren nicht geeignet sind; es kann damit kein Bild erhalten werden.

Aus Vergleichsbeispiel 5 ist ersichtlich, dass die Anwesenheit eines Metallocen-Coinitiators – bei gleichzeitiger Verwendung eines erfindungsgemäßen Coinitiators – zu einer drastischen Verschlechterung der Gelblicht-Stabilität führt.

Ein Vergleich der Beispiele 1 und 9 zeigt, dass sich die zusätzliche Verwendung eines P-OH-Monomers günstig auf die Entwickelbarkeit auswirkt, das heißt die Entwicklung beschleunigt.

Die vorstehenden Beispiele zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Lithographie-Druckplattenvorläufer hergestellt werden können, die eine hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und sich außerdem durch ausgezeichnete Gelblicht-Stabilität und Lagerstabilität auszeichnen; außerdem sind aus diesen Vorläufern hergestellte Druckplatten außerordentlich abriebfest.

KPG Inv. 01286
 Kodak Polychrome Graphics GmbH
 u. Z.: H 2879 DE

Patentansprüche

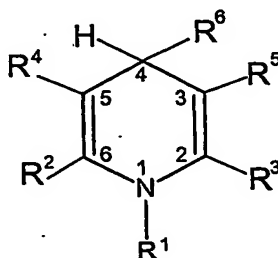
1. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist, wobei die mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung ein Molekulargewicht von 3000 oder weniger aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Diisocyanats mit (i) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Hydroxygruppe und gleichzeitig (ii) einer gesättigten organischen Verbindung mit einer NH-Gruppe und einer OH-Gruppe, wobei für die eingesetzten Molverhältnisse der Reaktanden folgende Bedingung gilt:

eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen \leq eingesetzte Molzahl an OH-plus NH-Gruppen;

- (b) mindestens einen Sensibilisator, der Strahlung aus dem Wellenlängenbereich von 250 bis 450 nm des elektromagnetischen Spektrums absorbiert und ausgewählt wird aus:

- (i) einem 1,4-Dihydropyridin-Derivat der Formel (I)



(I)

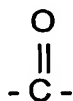
wobei

R^1 ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, $-C(O)OR^7$, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom,

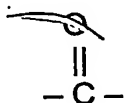
R^4 und R^5 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN,

oder R^2 und R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten Phenylring oder einen 5-7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 des 1,4-Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist,

oder sowohl R^2 mit R^4 als auch R^3 mit R^5 beide entweder gegebenenfalls substituierte Phenylringe oder beide 5-7-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische Ringe bilden, wobei in den carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und die carbocyclischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen,

oder eines der Paare R^2/R^4 und R^3/R^5 einen 5-7gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bildet, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit

schen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 bzw. 3 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit

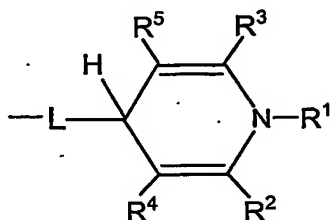


vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, und das andere Paar einen gegebenenfalls substituierten Phenylring bildet,

oder R^2 mit R^1 oder R^3 mit R^1 einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen kann und der gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom, das er mit dem 1,4-Dihydropyridinring gemeinsam hat, weitere Stickstoffatome, $-\text{NR}^{13}$ -Gruppen, $-\text{S}-$ oder $-\text{O}-$ aufweist,

R^{13} ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, Arylrest und Aralkylrest,

R^6 ausgewählt wird aus einem gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer $-\text{C}(\text{O})-$ Gruppe substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest und dem Rest



in dem

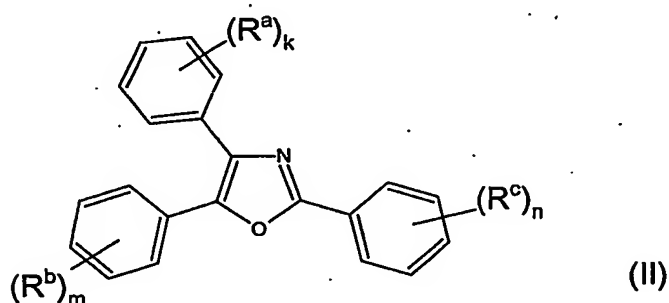
L ein Alkandiyl oder Arylenrest ist und R^1 bis R^5 wie für Formel (I) definiert sind,

R^7 ein Wasserstoffatom, Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Alkylrest ist, wobei der Alkylrest und die Alkyleinheit des Aralkylrests gegebenenfalls ein oder mehrere C-C-Doppel- und/oder C-C-Drei-

nenfalls ein oder mehrere C-C-Doppel- und/oder C-C-Dreifachbindungen enthalten, und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest; und

(ii) einer Oxazolverbindung der Formel (II)



wobei jedes R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, der auch ankondensiert sein kann, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einer Gruppe $-NR'R''$ und einer Gruppe $-OR'''$,

wobei R' und R'' unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ausgewählt werden,

R''' ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom ist und k , m und n unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen;

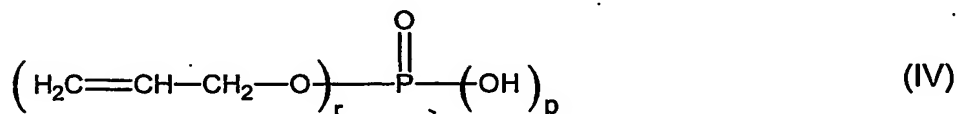
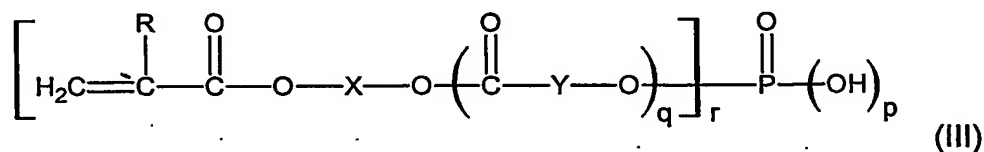
(c) mindestens einen Coinitiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus 2,2',4,4',5,5'-Hexaarylbiimidazolen, Verbindungen mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppe, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen und N-heterocyclischen Verbindungen mit mindestens einem Stickstoff-

atom im Ring, die an mindestens einem Ringstickstoffatom einen Oxy-substituenten aufweisen; und Gemischen der vorstehenden; und

- (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren;

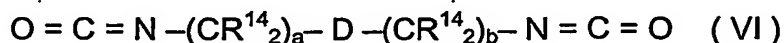
mit der Maßgabe, dass die strahlungsempfindliche Zusammensetzung kein Metalloccen enthält.

2. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei als Co-initiator ein Hexaarylbiimidazol verwendet wird.
3. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, zusätzlich enthaltend mindestens eine Komponente mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer P-OH-Gruppe.
4. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei es sich bei der Komponente mit ethylenisch ungesättigter Gruppe und P-OH-Gruppe um eine Verbindung der Formel (III) oder (IV) handelt:



wobei r 1 oder 2 ist, q 0 oder 1 ist, p 1 oder 2 ist, $r+p=3$ gilt, R eine $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylgruppe darstellt, X eine $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkandiylgruppe darstellt und Y ein $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkandiylrest ist.

5. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem Diisocyanat um eine Verbindung der Formel (VI) handelt



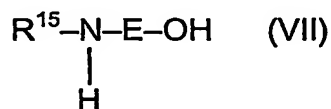
in der a und b unabhängig voneinander 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen,

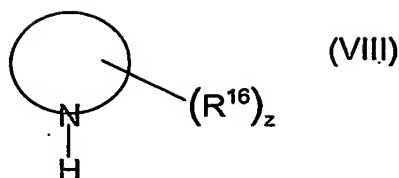
jedes R^{14} unabhängig aus H und C_1 - C_3 -Alkyl ausgewählt wird und

D ein gesättigter oder ungesättigter, kettenförmiger oder ringförmiger Spacer ist.

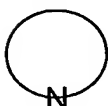
6. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei der ethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Hydroxygruppe um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus
- Hydroxy(C_1 - C_{12})alkyl(meth)acrylaten,
 - Hydroxy(C_1 - C_{12})alkyl(meth)acrylamiden,
 - Mono(meth)acrylaten von oligomeren oder polymeren Ethylenglykolen oder Propylenglykolen,
 - Allylalkohol,
 - Pentaerythrittri(meth)acrylat,
 - 4-Hydroxy(C_1 - C_{12})alkylstyrol,
 - 4-Hydroxystyrol und
 - Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat.
- handelt.

7. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der gesättigten Verbindung mit einer NH und einer OH-Gruppe um eine Verbindung der Formel VII oder VIII handelt oder ein Gemisch davon:





wobei R^{15} ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest ist,
 E ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkandylrest ist,



für einen gesättigten heterocyclischen Ring mit 5-7 Ringatomen steht,
 der gegebenenfalls noch ein weiteres Heteroatom ausgewählt aus S, O und
 NR^{17} aufweist,

R^{16} für OH oder einen mit OH substituierten Alkylrest steht,

R^{17} ein Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einer OH-Gruppe substituiert ist,

$z = 0$ ist, wenn der heterocyclische Ring NR^{17} aufweist und R^{17} ein mit OH sub-
 stituierter Alkylrest ist und

$z = 1$ ist, wenn der heterocyclische Ring kein NR^{17} aufweist oder der hetero-
 cyclische Ring NR^{17} aufweist und R^{17} ein unsubstituierter Alkylrest ist.

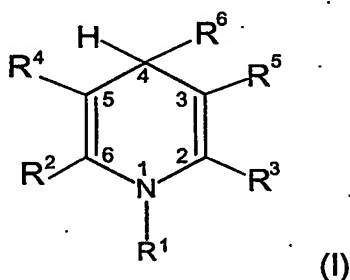
8. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
 wobei das Diisocyanat aus Hexamethylendiisocyanat und Trimethylhexamethy-
 lendiisocyanat ausgewählt wird, die ethylenisch ungesättigte Verbindung (i) aus
 Estern der (Meth)acrylsäure mit einem mindestens zweiwertigen Alkohol ausge-
 wählt wird und Verbindung (ii) aus Piperidinen und Piperazinen ausgewählt wird,
 die eine direkt oder über einen Spacer gebundene OH-Gruppe aufweisen.
9. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,
 zusätzlich enthaltend ein oder mehrere Kettenübertragungsmittel.
10. Negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Element, umfassend

(a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger und

(b) eine auf den Träger aufgebrachte strahlungsempfindliche Beschichtung aus einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definierten Zusammensetzung.

11. Negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 10, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumfolie oder -platte handelt.
12. Negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 11, wobei die Aluminiumplatte oder -folie vor der Beschichtung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.
13. Negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei das Element außerdem eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufweist.
14. Verfahren zum Bebildern eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend
 - (a) Bereitstellen eines wie in einem der Ansprüche 10 bis 13 definierten negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Elements;
 - (b) bildweises Bestrahlen des Elements mit UV-Strahlung mit einer Wellenlänge aus dem Bereich von 250 bis 450 nm;
 - (c) gegebenenfalls Erwärmen des bildweise bestrahlten Elements;
 - (d) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche der Beschichtung mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler;
 - (e) gegebenenfalls Erwärmen und/oder Flutbelichten des entwickelten Elements.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei die bildweise Bestrahlung mit UV-Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von 400 bis 450 nm vorgenommen wird.
16. Bebildertes Element, erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 14 oder 15.

17. Bebildertes Element nach Anspruch 16, wobei es sich um eine Lithographie-Druckform handelt.
18. Verfahren zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend
- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,
 - (b) Bereitstellen einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, umfassend
 - (i) mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung wie in einem der Ansprüche 1, 5, 6, 7 oder 8 definiert;
 - (ii) mindestens einen Sensibilisator, der Strahlung aus dem Wellenlängenbereich von 250 bis 450 nm des elektromagnetischen Spektrums absorbiert und ausgewählt wird aus einem 1,4-Dihydropyridin-Derivat der Formel (I)



wobei

R^1 ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, $-C(O)OR^7$, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom,

R^4 und R^5 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN,

oder R^2 und R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten Phenylring oder einen 5-7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen

schen Ring, benachbart zu Position 5 des 1,4-Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist,
oder sowohl R^2 mit R^4 als auch R^3 mit R^5 beide entweder gegebenenfalls substituierte Phenylringe oder beide 5-7-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische Ringe bilden, wobei in den carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und die carbocyclischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen,
oder eines der Paare R^2/R^4 und R^3/R^5 einen 5-7gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bildet, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 bzw. 3 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit

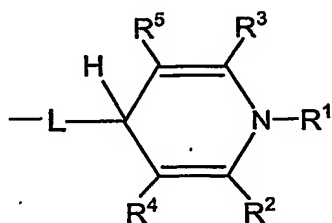


vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, und das andere Paar einen gegebenenfalls substituierten Phenylring bildet,
oder R^2 mit R^1 oder R^3 mit R^1 einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen kann und der gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom,

das er mit dem 1,4-Dihydropyridinring gemeinsam hat, weitere Stickstoffatome, $-NR^{13}$ -Gruppen, -S- oder -O- aufweist,

R^{13} ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, Arylrest und Aralkylrest,

R^6 ausgewählt wird aus einem gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer $-C(O)-$ Gruppe substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest und dem Rest



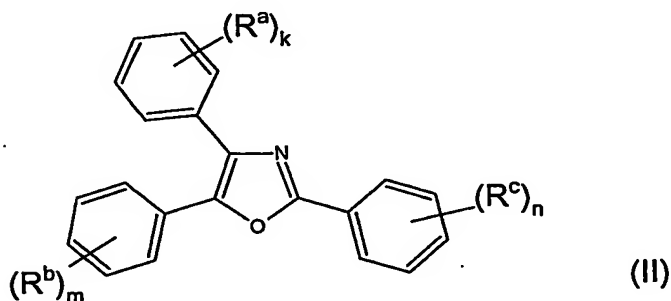
in dem

L ein Alkandiyl oder Arylenrest ist und R^1 bis R^5 wie für Formel (I) definiert sind,

R^7 ein Wasserstoffatom, Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Alkylrest ist, wobei der Alkylrest und die Alkyleinheit des Aralkylrests gegebenenfalls ein oder mehrere C-C-Doppel- und/oder C-C-Dreifachbindungen enthalten, und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest;

und einer Oxazolverbindung der Formel (II)



wobei jedes R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, der auch ancondensiert sein kann, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einer Gruppe $-NR'R''$ und einer Gruppe $-OR'''$,

wobei R' und R'' unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ausgewählt werden,

R''' ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom ist und k , m und n unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen;

(iii) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus 2,2',4,4',5,5'-Hexaarylbiimidazolen, Verbindungen mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppe, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen und N-heterocyclischen Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom im Ring, die an mindestens einem Ringstickstoffatom einen Oxysubstituenten aufweisen; und Gemischen der vorstehenden;

(iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkalilöslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren, und

(v) mindestens ein Lösungsmittel,

mit der Maßgabe, dass die strahlungsempfindliche Zusammensetzung kein Metallocen enthält;

c) Aufbringen der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf den Träger;

d) Trocknen.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei es sich bei dem in Schritt (a) bereitgestellten Träger um einen Aluminiumträger handelt, der mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.
20. Verwendung einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung zur Herstellung eines Lithographie-Druckplattenvorläufers.

KPG Inv. 01286
 Kodak Polychrome Graphics GmbH
 u. Z.: H 2879 DE

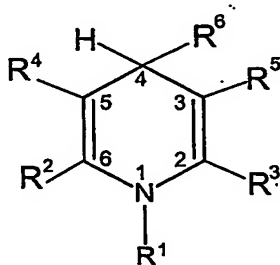
Zusammenfassung

Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist, wobei die mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung ein Molekulargewicht von 3000 oder weniger aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Diisocyanats mit (i) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Hydroxygruppe und gleichzeitig (ii) einer gesättigten organischen Verbindung mit einer NH-Gruppe und einer OH-Gruppe, wobei für die eingesetzten Molverhältnisse der Reaktanden folgende Bedingung gilt:

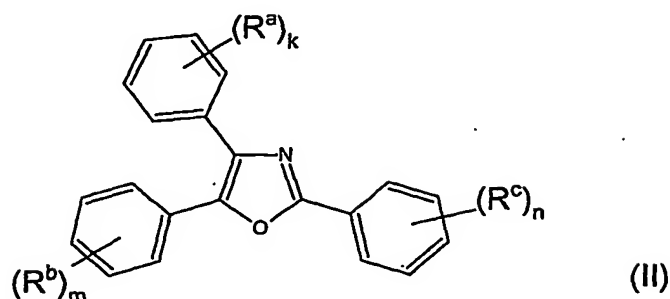
eingesetzte Molzahl an Isocyanatgruppen \leq eingesetzte Molzahl an OH-plus NH-Gruppen;

- (b) mindestens einen Sensibilisator der Strahlung aus dem Wellenlängenbereich von 250 bis 450 nm des elektromagnetischen Spektrums absorbiert und ausgewählt wird aus Dihydropyridinen der Formel (I)



(I)

und Oxazol-Derivaten der Formel (II):



- (c) mindestens einen Coinitiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus 2,2',4,4',5,5'-Hexaarylbiimidazolen, Verbindungen mit mindestens einer photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppe, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen und N-heterocyclischen Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom im Ring, die an mindestens einem Ringstickstoffatom einen Oxy-substituenten aufweisen; und Gemischen der vorstehenden; und
- (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren;

mit der Maßgabe, dass die strahlungsempfindliche Zusammensetzung kein Metallocen enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.